

B22

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-71656

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 77/388	NUJ		C 08 G 77/388	NUJ
A 61 K 7/00			A 61 K 7/00	J
C 09 D 183/08	PMV		C 09 D 183/08	PMV

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全16頁)

(21)出願番号	特願平8-19131	(71)出願人	000113470 ボーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号
(22)出願日	平成8年(1996)2月5日	(72)発明者	井柳 宏一 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ボーラ化成工業株式会社戸塚研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-183580	(74)代理人	弁理士 遠山 勉 (外2名)
(32)優先日	平7(1995)6月27日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 架橋型シリコーン

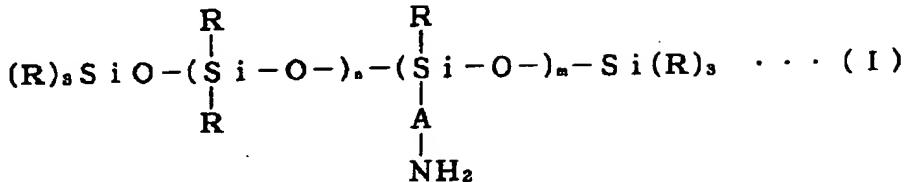
(57)【要約】

【課題】 化粧持ちの改善に有用な撥水性及び撥油性を有する柔軟な被膜を形成することのできる新規なシリコーンを提供することを課題とする。

【解決手段】 アミノ炭化水素基を有するシリコーンを二塩基酸のジクロライドで架橋して、含フッ素架橋型シリコーンを得る。

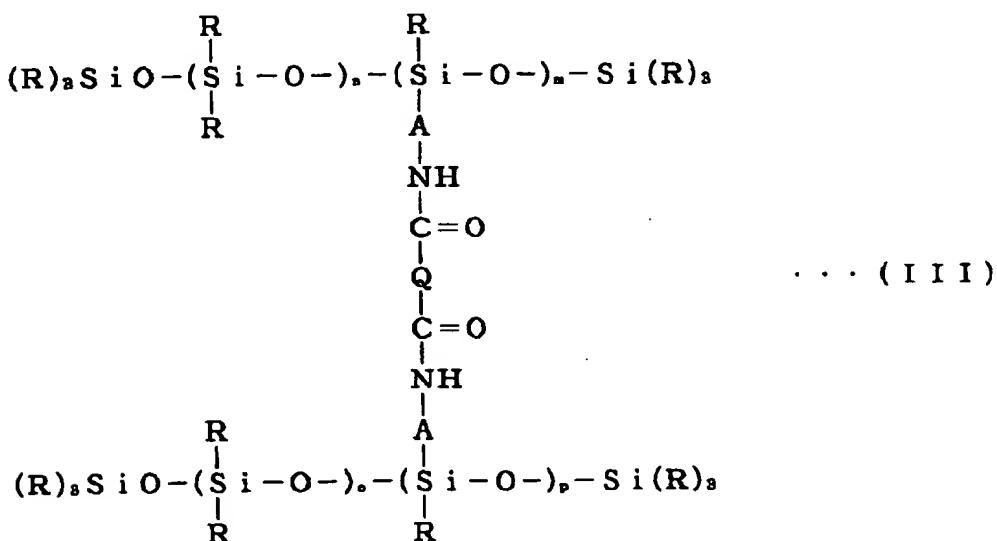
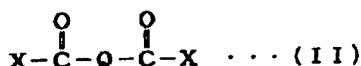
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリ



(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なっていてもよい。Aは、置換基を有していてよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【化2】



(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有してもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なっていてもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてよい二価の炭化水素基を表す。nおよびoは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。ただ

コーン。

【化1】

(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてよい二価の炭化水素基を表す。)

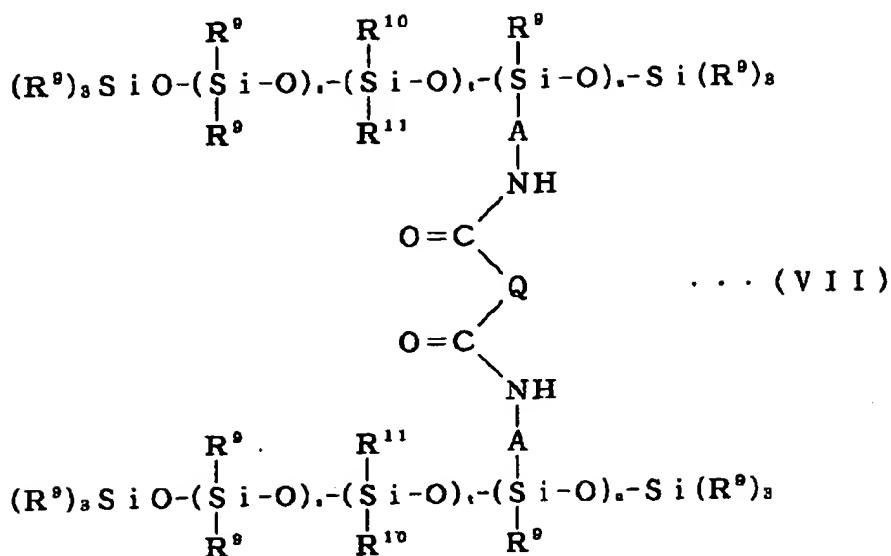
【請求項2】 一般式(III)で表される構造を有する請求項1記載の架橋型シリコーン。

【化3】

し、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【請求項3】 一般式(VII)で表される構造を有する請求項1記載の架橋型シリコーン。

【化4】

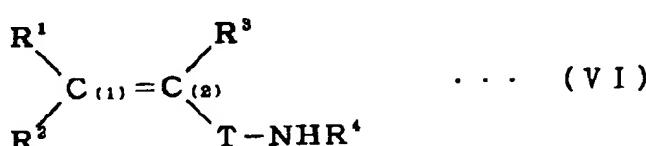
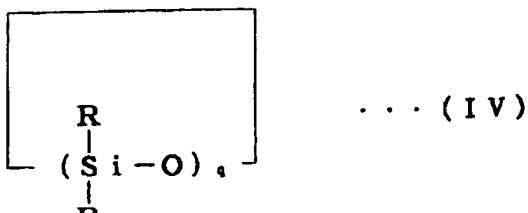


(式(VIII)中、s、t、及びuは各々自然数を表す。R⁹は炭素数1~4のアルキル基を表し、これらは相互に同じであっても異なっていてもよい。R¹⁰およびR¹¹はフルオロアルキル基または炭素数1~4のアルキル基を表し、かつR¹⁰およびR¹¹のうちの少なくともいずれかはフルオロアルキル基である。AおよびQは各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【請求項4】 式(VIII)中のR⁹がメチル基である、請求項3記載の架橋型シリコーン。

【請求項5】 一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(I)で表される化合物とを反応させる工程を含む、請求項1~4のいずれかに記載の架橋型シリコーンの製造方法。

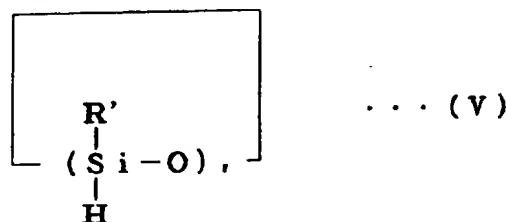
【化5】



(式(VI)中、R¹は水素原子；R²、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との

(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【化6】



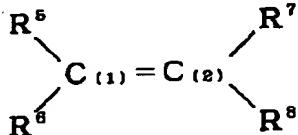
(式(V)中、R'は置換基を有していてもよい炭化水素基又は水素原子を表し、rは4以上の整数を表す。)

【化7】

結合を表す。R²は水素原子；またはR¹、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。R³は

水素原子；R¹、R²、R⁴もしくはTと結合していてよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。TはR¹、R²、R³、またはR⁴と結合していてよい炭化水素基を表す。R⁴は水素原子；またはR¹、R²、R³もしくはTと結合していてよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。)

【請求項6】 一般式(IV)で表される化合物と一般式



(式(VIII)中、R⁵は水素原子；またはR⁶、R⁷、もしくはR⁸と結合していてよい炭化水素基を表す。R⁶は水素原子；R⁵、R⁷、もしくはR⁸と結合していてよい炭化水素基；またはC₍₂₎との結合を表す。R⁷は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁸と結合していてよい炭化水素基を表す。R⁸は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁷と結合していてよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。)

【請求項7】 前記一般式(II)で表される化合物からなる、請求項1記載の架橋型シリコーン製造用架橋剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧料、塗料、金属表面コーティングに有用な架橋型シリコーン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品の分野において、化粧崩れは重要な問題であり、化粧崩れは化粧料原料中の親水性成分に起因すると言われていた。化粧崩れを防ぐためには、撓水性の高い成分を化粧料に配合し、水に対して強固な被膜を作ることが有効であると言われていた。更に、メイクアップ化粧料などにおいては、ツヤの維持が化粧持ちを良くすることも知られていた。かかる点から、ツヤの向上、撓水性の向上等の起因物質としてシリコーン類が重要な原料となっている。なかでも三次元構造を有するシリコーンは、撓水性が格段に改善されるので、近年の注目原料である。更に、撓水性と撓油性を有するコーティング剤は金属コーティングやペイント等の分野においても求められていたが、これらのシリコーンでは十分な被膜は得られなかった。

【0003】化粧料の分野においても、従来知られている三次元シリコーンは、ポリメチルシルセスキオキサン構造或いは末端をトリアルキルシリル化したシリカの構造(シリコーンワニス)をしているが、これによって作

(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物と一般式(VIII)で表される化合物とを反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程を含む、請求項3記載の架橋型シリコーンの製造方法。

【化8】

... (VIII)

られる被膜は、柔軟性に欠けており、粉体などのコーティングをする上で、この被膜特性が災いする場合が少なくなかった。特に、化粧持ちにおいて、被膜が柔軟性に欠けるために皮膚より脱落し化粧くずれを起こすことがあった。

【0004】更に、近年になって、化粧崩れの原因の一つに皮脂によるくずれがあることが指摘され、撓水性のみならず、撓油性を有する原料の出現が望まれるようになってきた。撓油性を併せて有するシリコーンとしてフッ素化シリコーンがあるが、他の化粧料用の成分との相溶性が良好で強固な被膜を形成するフッ素化シリコーンは未だ得られていないかった。

【0005】後記一般式(I)で表されるシリコーンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコーン、取り分け、一般式(III)で表されるシリコーンは、新規の化合物であり、この化合物が撓水性及び撓油性を有し且つ柔軟で強固な被膜を形成することは全く知られていなかった。また、後記一般式(II)で表される化合物がシリコーン類の有用な架橋剤であることは全く知られていなかった。

【0006】

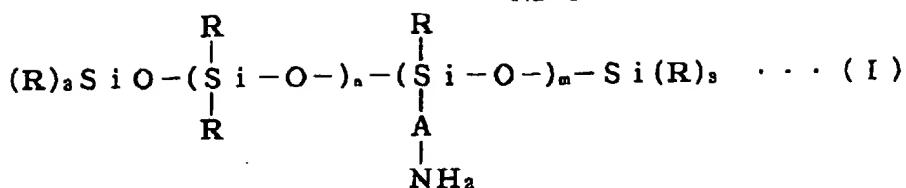
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、化粧持ちの改善に有用な撓水性及び撓油性を有する柔軟な被膜を形成することのできる新規なシリコーンを提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の状況を踏まえて、撓水性及び撓油性を有する柔軟な被膜を形成する素材を求めて鋭意研究を重ねた結果、一般式(I)で表されるシリコーンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコーン、取り分け一般式(III)で表されるシリコーンにそのような性質が備わっていることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリコーン、

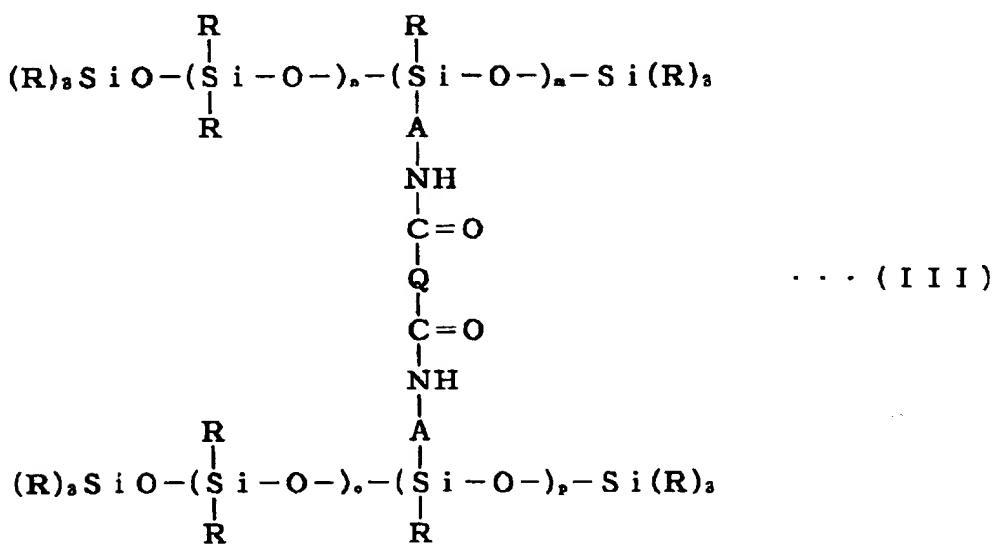
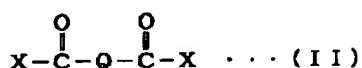
【0009】



【0010】(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なっていてもよい。Aは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0011】

【化10】



【0015】(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なっていてもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nおよびoは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0016】およびその製造方法に関する。

【0017】また、本発明は、前記式(II)で表されるシリコーンの架橋剤に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0019】(1) 本発明のシリコーン

【化9】

【0012】(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【0013】好ましくは一般式(III)で表される構造を有する架橋型シリコーン。

【0014】

【化11】

本発明のシリコーンは、前記一般式(I)で表されるシリコーンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコーンであり、好適な例としては一般式(II)で表される構造を有する。

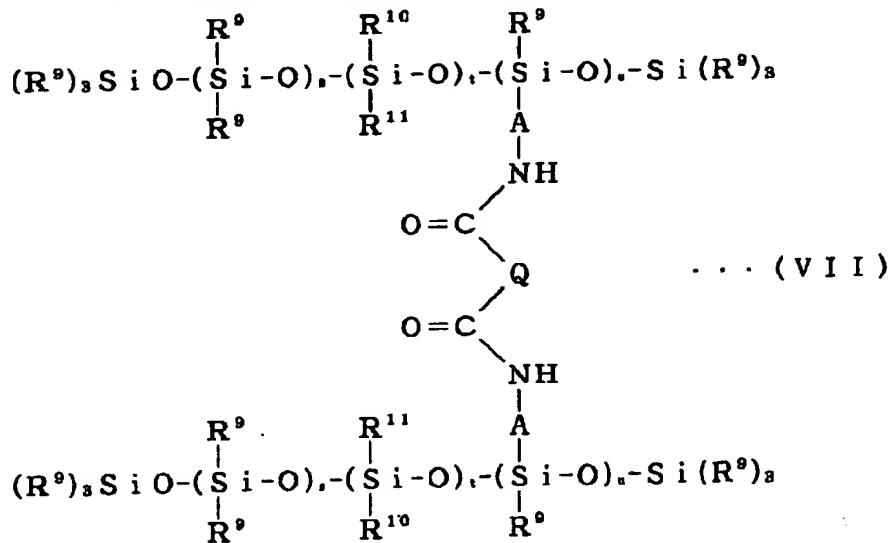
【0020】一般式(I)及び(III)中、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基であるが、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基である。これらの基の炭素数は1~20が好ましく、更に好ましくは、1~10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強く出すぎるためである。中でもメチル基は製造のし易さの点でフッ素原子を含まないアルキル基として好ましい。

【0021】一般式(II)及び(III)中のQは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表すが、

好ましいものは低鎖長の脂肪族又は芳香族の炭化水素基である。これは、架橋部分が長すぎると、シリコーン部分の特性を損なうからである。このようなQの好ましい基としては、低鎖長ポリメチレン基及びフェニレン基である。中でも1, 2-及び1, 4-のフェニレン基が好ましい。これは、このような構造を探ることにより被膜の強度と柔軟性において良好なバランスのものが得られるからである。

【0022】一般式(I)及び(III)中のAは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基であるが、炭化水素基として好ましいものは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ポリメチレン基である。これらの基の炭素数は1～20が好ましく、更に好ましくは1～10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強く出すぎるためである。

【0023】上記式(I)及び(III)中、RまたはAのいずれかは、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものである。ここで、本発明のシリコーンにおける含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対



【0027】(式(VII)中、s、t、及びuは各々自然数を表す。R⁹は炭素数1～4のアルキル基を表し、これらは相互に同じであっても異なっていてよい。R¹⁰およびR¹¹はフルオロアルキル基または炭素数1～4のアルキル基であり、かつR¹⁰およびR¹¹のいずれかはフルオロアルキル基である。AおよびQは前記したものと同義である。)

【0028】(2) 本発明のシリコーンの製造方法
本発明のシリコーンは、例えば、一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工

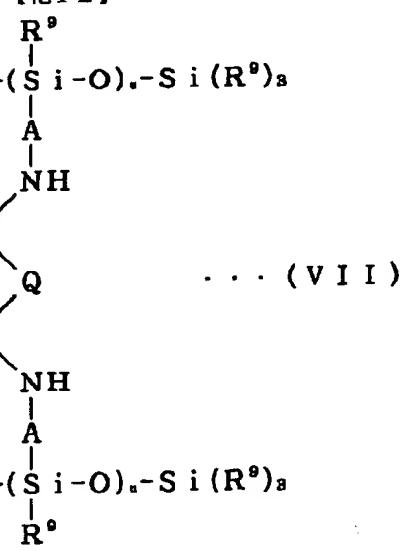
する割合は、40～90モル%が好ましく、更に好ましくは60～80モル%である。これは、含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対する割合に、相溶性と撓水性のバランスに対して適切な領域があるためである。

【0024】本発明のシリコーンの重合度、即ち、 $n+m$ 或いは $o+p$ の値は、10～1000が好ましく、更に好ましくは16～200である。更に、架橋率即ち $m/(m+n)$ と $p/(o+p)$ の平均値は0.0001～0.8が好ましく、更に好ましくは0.001～0.5である。これは、この値が大きすぎると溶解性が損なわれ、小さすぎると被膜特性が損なわれるからである。

【0025】本発明のシリコーンにおいては、一つの架橋構造中に二つのアミド結合を有し、三次元構造をとりながら柔軟性を有する被膜を形成するため、通常の三次元構造のシリコーン類に比して、密着性が良く、皮膚より剥離することが少ない。これらのシリコーン類で好ましいのは一般式(VII)で表されるシリコーンである。

[0026]

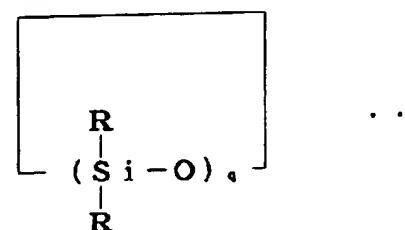
【化12】



程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物とを反応させる工程を含む方法により製造することができる。

[0029]

【化13】

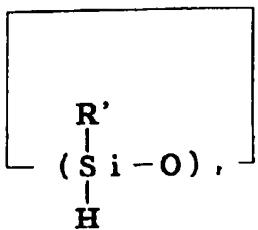


【0030】(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと

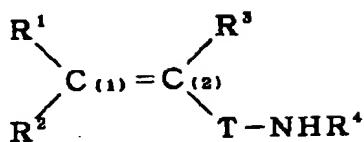
同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【0031】

【化14】

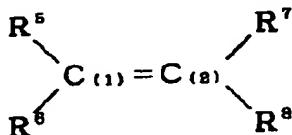


... (V)



... (VI)

【0034】(式(VI)中、R¹は水素原子；R²、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との結合を表す。R²は水素原子；またはR¹、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。R³は水素原子；R¹、R²、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。TはR¹、R²、R³、またはR⁴と結合していてもよい炭化水素基を表す。)



... (VII)

もよい炭化水素基を表す。R⁴は水素原子；またはR¹、R²、R³もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。)

【0035】

【化16】

【0036】(式(VIII)中、R⁵は水素原子；またはR⁶、R⁷、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基を表す。R⁶は水素原子；R⁵、R⁷、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との結合を表す。R⁷は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基を表す。R⁸は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁷と結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。)

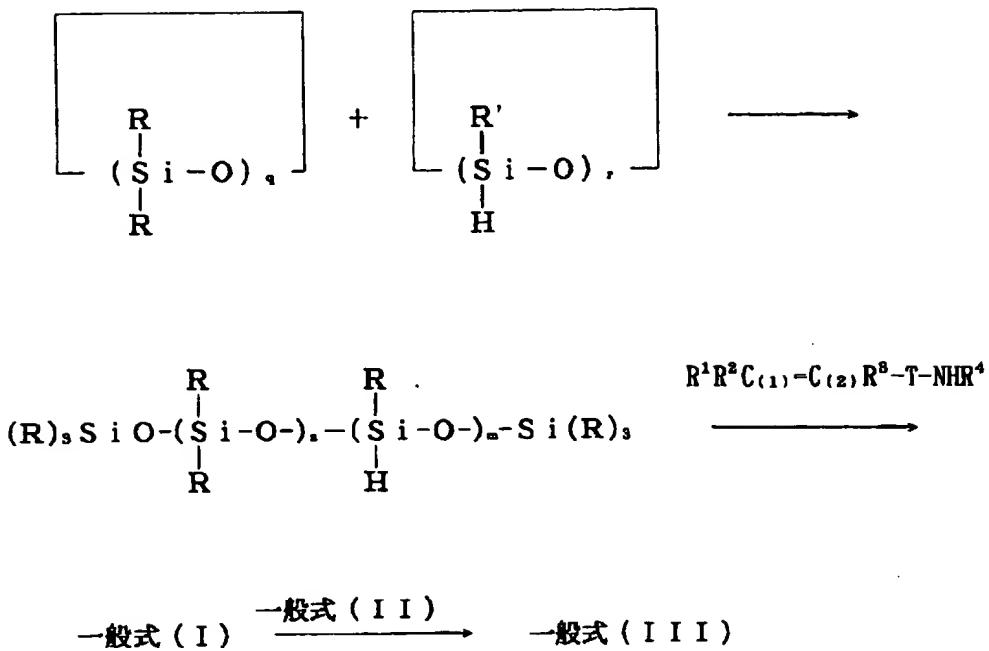
【0037】本発明のシリコーンの製造方法を、以下の反応式(1)に示す。本発明の方法は、具体的には、一般式(IV)の化合物と一般式(V)の化合物を重合させた後、珪素原子に結合した水素原子に一般式(VII)に示す化合物を反応させ、かかる後に残存している珪素に結合した水素原子と一般式(VI)に示される化合物と反応させ、これに一般式(II)で表される架橋剤を反応させて得ることもできる。

【0038】又、本発明のシリコーンは、一般式(V)に示される化合物のみを開環重合させ、珪素に結合した水素原子の一部を一般式(VIII)に示される化合物と反応させ、かかる後に残存している珪素に結合した水素原子と一般式(VI)に示される化合物と反応させ、これに一般式(II)で表される架橋剤を反応させて得ることもできる。

【0039】

【化17】

〔反応式(1)〕



【0040】(R、A、m、n、X、Q、o、p、q、r、T、W、Yはそれぞれ前記したものと同義である。)

【0041】ここで、前記一般式(I V)で表される化合物の具体例としては、ポリジメチルシロキサン環状四量体、ポリジエチルシロキサン環状四量体、ポリジプロピルシロキサン環状四量体、ポリジブチルシロキサン環状四量体、ポリメチルビニルシロキサン環状四量体、ポリジフェニルシロキサン環状四量体、ポリフェニルメチルシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0042】前記一般式(V)で表される化合物の具体例としては、ポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体、ポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体、ポリフェニルハイドロジェンシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0043】前記一般式(V I)で表される化合物の具体例としては、2-ブテニルアミン、3-ブテニルアミン、プロパルギルアミン、2-シクロヘキセニルアミン、1-アリルビペラジン、1-プロパルギルビペラジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、1-(4-フルオロー-2-ブテニル)ビペラジン等が挙げられる。

【0044】前記一般式(V I I I)で表される化合物の具体例としては、1-ペンテン、ブチルアクリレート、オレイン酸メチル、2-ブテン-1,4-ジオールジアセテート、N-アリルビペリジン、1,4-ビス(アリル)ビペラジン、4,4,4-トリフルオロー-1-ブテン、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフ

ルオロイソプロピルアクリレート、1-(2-ブテニル)-4-(2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル)ビペラジン等が挙げられる。

【0045】かくして得られたシリコーンは撥水性及び撥油性に優れるため、化粧品原料として、又、ペイント等の分野における被膜形成剤として、更には金属の表面処理剤としてコーティングの分野において大変有益である。

【0046】(3) 本発明の架橋剤

本発明の架橋剤は、上記一般式(I I)で表される化合物である。一般式(I I)中のQは、前記したように、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表し、好ましくは低鎖長の脂肪族又は芳香族の炭化水素基、具体的には、低鎖長ポリメチレン基及びフェニレン基である。

【0047】一般式(I I)で表される化合物の具体例としては、アジピン酸ジクロライド、1,4-シクロヘキサンジカルボニルジクロライド、2,5-ビス(ベンチルオキシ)-1,4-ベンゼンジカルボニルクロライド、サクシニルクロライド、パーフルオロサクシニルクロライド($C_1COCF_2CF_2COCl$)等が挙げられる。

【0048】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明について更に詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に何等限定を受けないことは言うまでもない。

【0049】<実施例1：シリコーンの製造例1>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハ

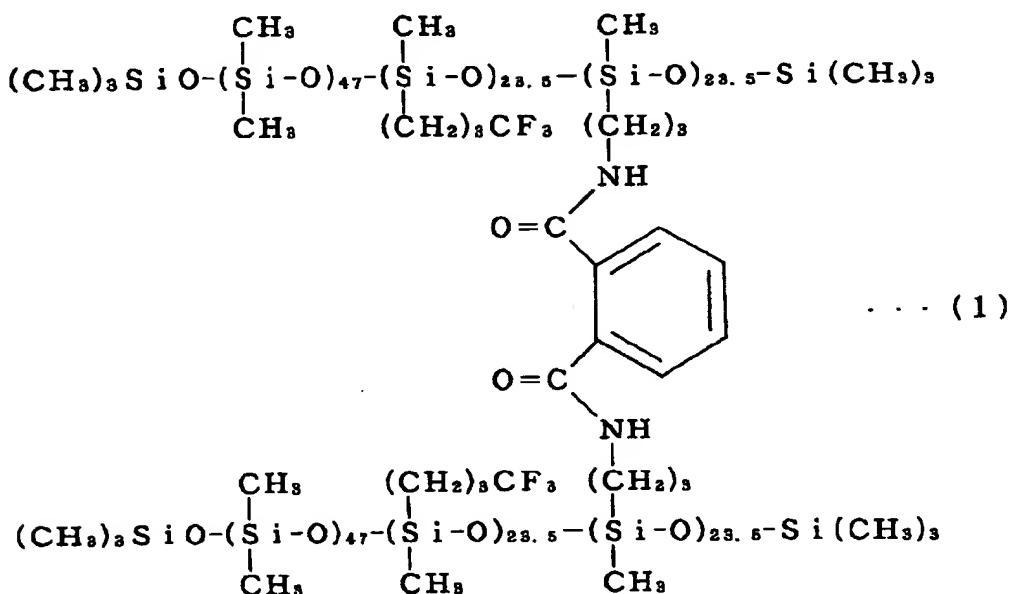
イドロジエンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルハイドロジエンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0050】この重合体全量と10gのアリルアミンと10gの1,1,1-トリフルオロ-3-ブテンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下

加熱攪拌し、フッ化炭化水素基とアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した17gのタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）に示されるシリコーン110gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（1）の構造を支持していた。（シリコーン1）

【0051】

【化18】



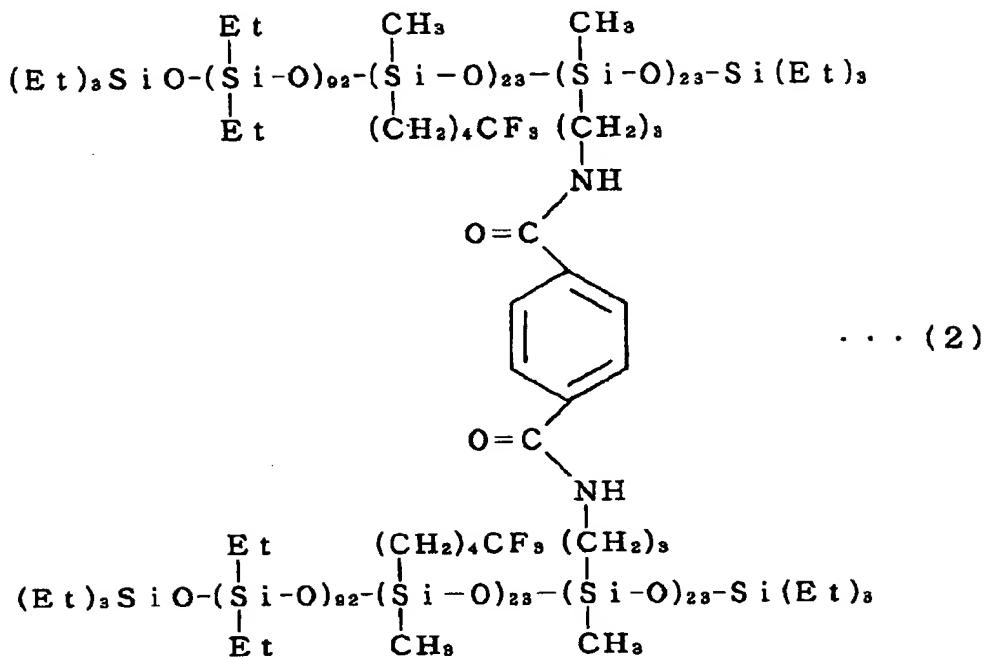
【0052】<実施例2：シリコーンの製造例2>ポリジエチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハイドロジエンシロキサン環状四量体45gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱攪拌して重合させ、これに40gのヘキサエチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約140であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、ジエチルシロキサンとメチルハイドロジエンシロキサンの比はほぼ2:1であることがわかった。

【0053】この重合体全量と5gのアリルアミンと6gの1,1,1-トリフルオロ-4-ベンテンとを、塩

化白金酸の存在下、トルエン500mLを溶媒にして加熱攪拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した8gのテレフル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）に示されるシリコーン98gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（2）の構造を支持していた。（シリコーン2）

【0054】

【化19】



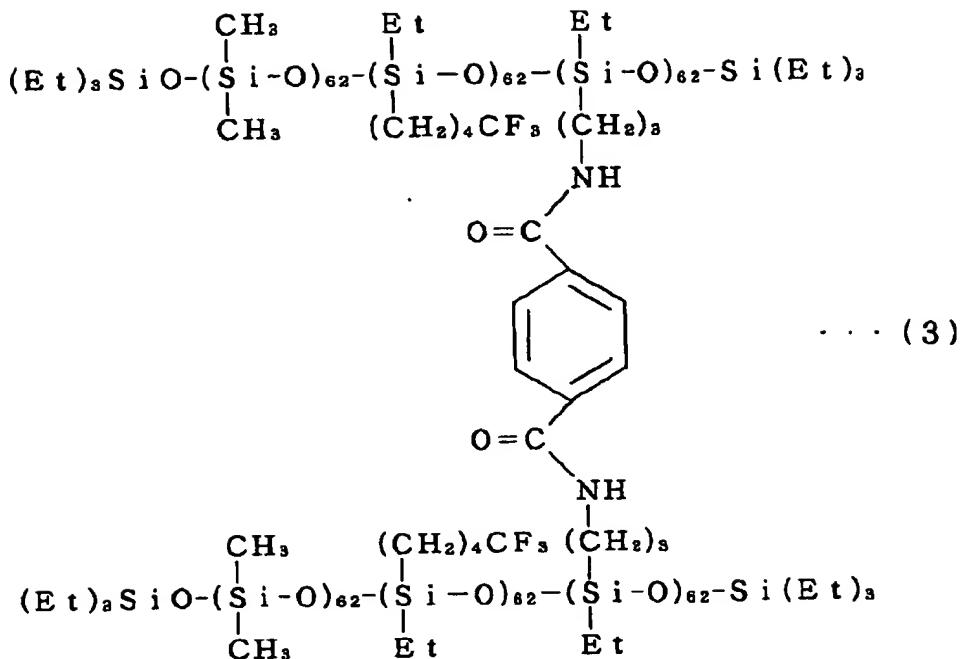
【0055】<実例3：シリコーンの製造例3>ポリジメチルシロキサン環状四量体50gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体100gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加热攪拌して重合させ、これに40gのヘキサエチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約190であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、ジメチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:2であることがわかった。

【0056】この重合体全量と15gのアリルアミンと5gの1,1,1-トリフルオロ-4-ペンテンとを、

トルエン 500 mL を溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に 200 mL のトリエチルアミンを加え、氷冷下 200 mL のトルエンに溶解した 23 g のテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル = 100 : 0 → 0 : 100）で精製し、一般式 (I) に示されるシリコーン 88 g を得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン 13 NMR は、何れも一般式 (I) のうち以下に示す化学式 (3) の構造を支持していた。（シリコーン 3）

〔0057〕

【化20】



【0058】<実施例4：シリコーンの製造例4>ポリジブチルシロキサン環状四量体100gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体50gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱攪拌して重合させ、これにヘキサブチルジシロキサン50gを加えてエンドキャッピングした。

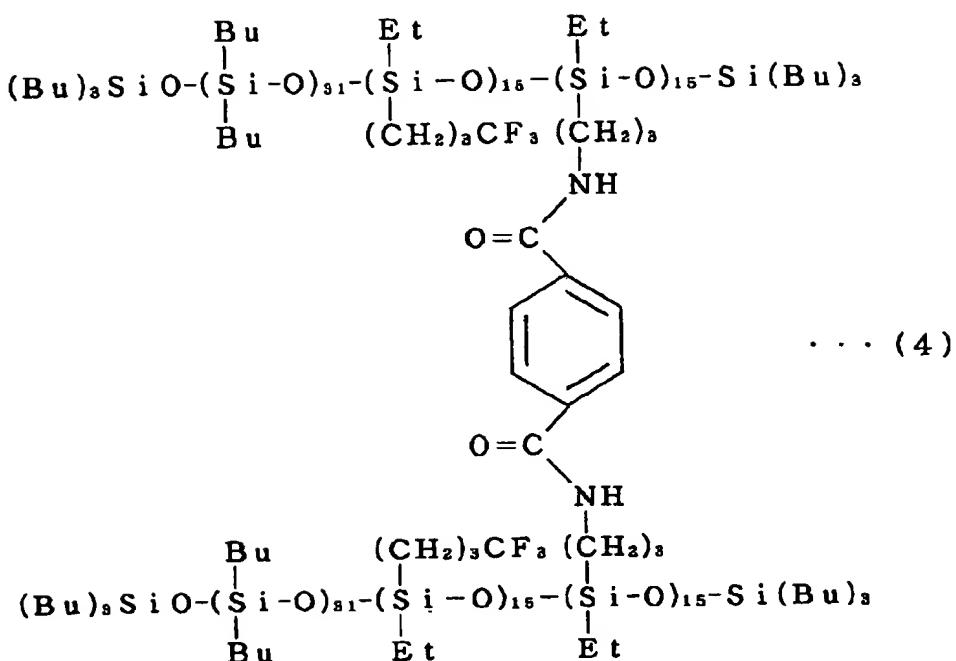
【0059】反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約64であった。また、プロトンNMRのアルキル基と珪素に結合した水素の比より、ジブチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0060】この重合体全量と5gのアリルアミンと5gの1,1,1-トリフルオロ-2-ブテンとを、トル

エン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した15gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式(I)で表されるシリコーン72gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式(I)のうち以下に示す化学式(4)の構造を支持していた。（シリコーン4）

【0061】

【化21】



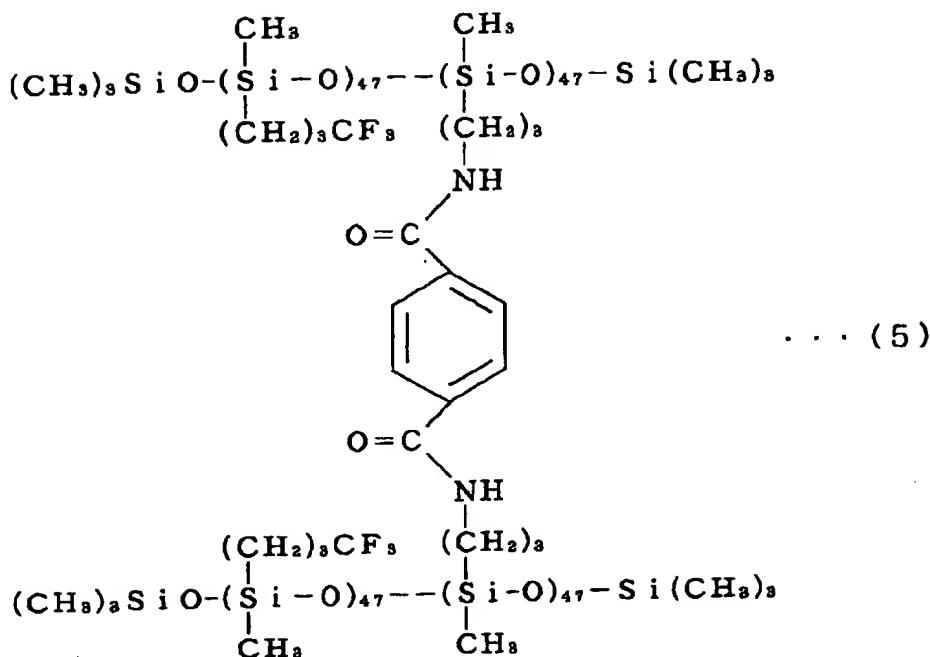
【0062】<実施例5：シリコーンの製造例5> 20.0 g のポリメチルハイドロジエンシロキサン環状四量体に 10 g の濃硫酸とトルエン 300 mL を加え、3 時間加熱還流し 30 g のヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。このものを水洗し、更に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を留去して重合体を得た。

【0063】得られた重合体に 20 g のアリルアミンと 20 g の 1,1-ジフルオロー-3-ブテンを加え、トルエン中塩化白金酸の存在下 4 時間加熱還流し、アミノ基とフルオロアルキル基を導入した。更にこの反応物に 200 mL のトリエチルアミンを加え、氷冷下 200 mL

のトルエンに溶解した 30 g のテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル = 100 : 0 → 0 : 100）で精製し、一般式 (I) で表されるシリコーン 6.3 g を得た。アミノ基とフルオロアルキル基の導入比はほぼ等量であった。このものの赤外スペクトル及びカーボン-13 NMR は、何れも一般式 (I) のうち以下に示す化学式 (5) の構造を支持していた。(シリコーン5)

【0064】

【化22】



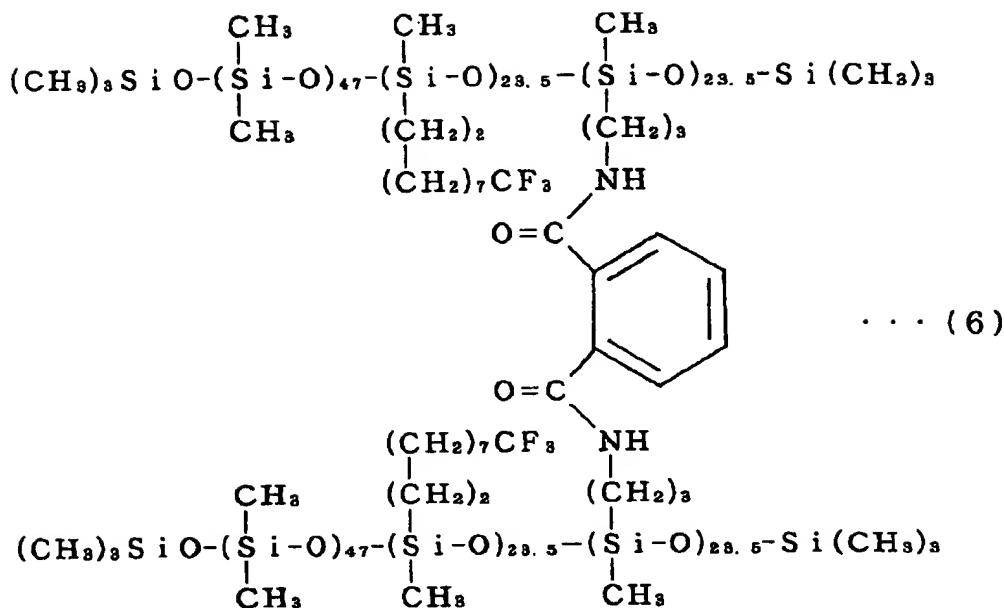
【0065】<実施例6：シリコーンの製造例6>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0066】この重合体全量と10gのアリルアミンと78gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロー-9

-デセンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した35gのフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式(I)で表されるシリコーン135gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式(I)のうち以下に示す化学式(6)の構造を支持していた。（シリコーン6）

【0067】

【化23】



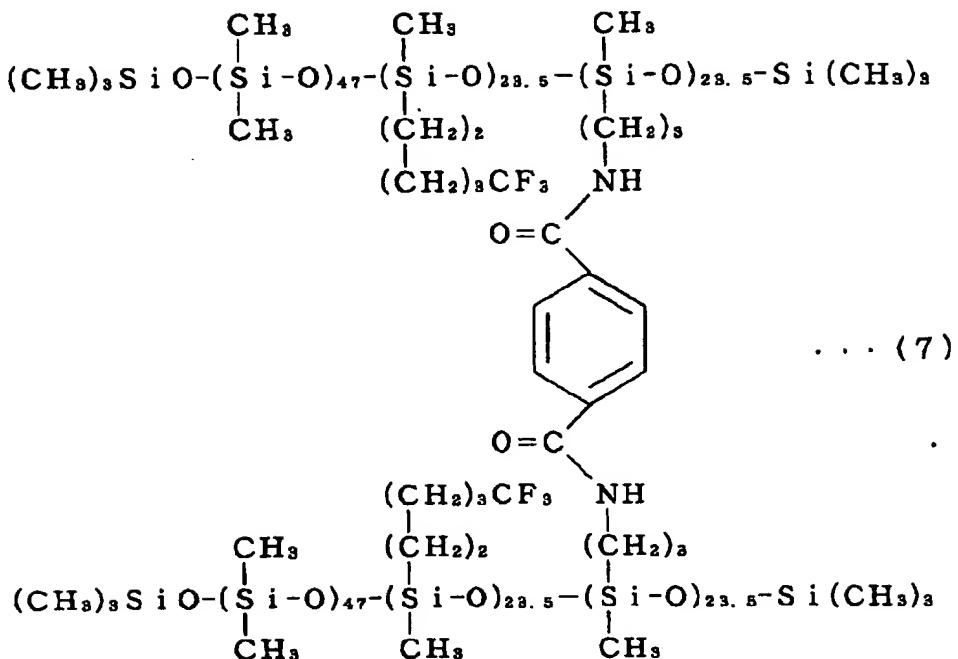
【0068】<実施例7：シリコーンの製造例7>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0069】この重合体全量と10gのアリルアミンと42gの1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロローラ-ヘキセンとを、トルエン500mLを溶媒

にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した35gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式(I)で表されるシリコーン114gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式(I)のうち以下に示す化学式(7)の構造を支持していた。（シリコーン7）

【0070】

【化24】



【0071】<実施例8：試験例>実施例1～7で得られたシリコーンと、比較対照として三次元構造を有するシリコーン（シリコーンワニス、平均重合度100）のものについて、これらシリコーン各々99重量部とベンガラ1重量部とを混練りし、下腕部に薄く塗布し、流水をかけながら擦った。ベンガラの剥離状況を見て、+ +：ほとんど剥離なし、+：はっきりと残存している、±：やや残存している、-：残存していない、の基準で観察した。判定は、実験に参加した専門パネラー3名の合議により決定した。結果を表1に示す。表1に結果から、本発明のシリコーンは残存性に優れることがわかる。これは本発明のシリコーンが撥水性に優れることに起因するものと思われる。

【0072】更に、同様の手技で水の代わりに流動バラフィンに対する剥離抵抗性も観察した。観察の基準は流水と同様に行った。結果を表1に示す。この結果から、本発明のシリコーンは親油性成分に対しても抵抗性に優れていることがわかる。これは、本発明のシリコーンが撥油性に優れているためであると思われる。

【0073】又、専門パネラーによる官能検査の結果を表2に示す。官能検査は、+：優れている（密着性；ある、厚ぼったさ；ない、突っ張り感；ない。）、±：普通、-：劣っている、の三段階評価で、数値は専門パネラー3名の合議で定められた数値である。この結果より、本発明のシリコーンが密着性に優れ、厚ぼったさが少なく、突っ張り感が少ないことがわかる。これは、被膜に柔軟性があることを示している。

〔0074〕

【表1】

表 1

シリコーン	対流水	対親油性成分
実施例 1	++	++
実施例 2	++	++
実施例 3	++	++
実施例 4	++	++
実施例 5	++	++
実施例 6	++	++
実施例 7	++	++
比較対照	+	±

[0075]

【表2】

表 2

シリコーン	密着性	厚ぼったさ	突っ張り感
実施例 1	++	++	+
実施例 2	++	++	++
実施例 3	++	+	++
実施例 4	++	++	++
実施例 5	++	++	++
実施例 6	++	++	++
実施例 7	++	++	++
比較対照	±	±	±

【0076】<実施例9：シリコーンの製造例8>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルハ

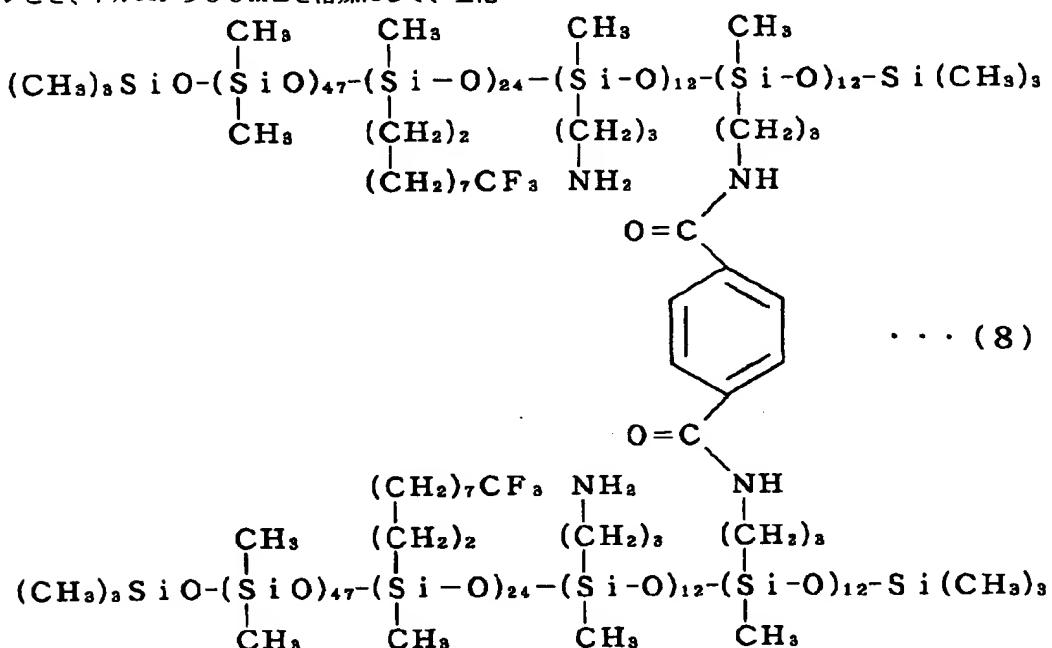
イドロジエンシロキサン環状四量体96gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルハイドロジエンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0077】この重合体全量と10gのアリルアミンと78gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロ-9-デセンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化

白金酸の存在下加熱攪拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した17gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーンを71g得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（8）の構造を支持していた。（シリコーン8）

〔0078〕

【化25】



[0079]

【発明の効果】本発明のシリコーンは撥水性及び撥油性に優れており、また柔軟な被膜を形成することのできる

ため、化粧品原料、ペイント等の分野における被膜形成剤、金属の表面処理剤等に有用である。